# 特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告(特許協力条約第二章)

| REC'D | 13 | OCT | 2005 |
|-------|----|-----|------|
| WIPO  |    |     | PCT  |

(法第 12 条、法施行規則第 56 条) [PCT36 条及びPCT規則 70]

| 出願人又は代理人<br>の番類記号 PCT109SUN     | 今後の手続きについては、様式PCT/I                  | [ PEA/416を参照すること。         |  |  |
|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|--|
| 国際出願番号<br>PCT/JP2004/009772     | 国際出願日<br>(日. 月. 年) 0 2. 0 7. 2 0 0 4 | 優先日<br>(日.月.年) 22.07.2003 |  |  |
| 国際特許分類 (IPC) Int.Cl. B32B 27/30 |                                      |                           |  |  |
| 出願人 (氏名又は名称)<br>太陽工業株式会社        |                                      |                           |  |  |

|                       |   |  |                                      |                  |                           | •          |
|-----------------------|---|--|--------------------------------------|------------------|---------------------------|------------|
| 1. この報告書は<br>法施行規則第   | 、PCT3<br>57条(P  | 55 条に基づきこの国際<br>CT36 条)の規定に <sup>2</sup> | ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | で作成された           | 国際予備審査報告である。              |            |
| 2. この国際予備             | 審査報告  | は、この安紙を含めて                               | 全部で                                  | _4               | ページからなる。                  | •          |
| 3. この報告には<br>a. ▽ 附属書 | 次の附属 <sup>4</sup><br>持類は全部  | 物件も添付されている<br>で15                        | 。<br>- ページである<br>-                   | 5 <b>.</b> .     |                           |            |
| <b>▽</b> 補3           | Eされて、<br>&び/又は  | この報告の基礎とされ<br>図面の用紙(PCT規                 | τた及び∕又に<br>見則 70.16 及て               | はこの国際子<br>『実施細則第 | 備審査機関が認めた訂正を6<br>607 号参照) | 含む明細書、請求の範 |
|                       | 「 第 I 欄 4 . 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの 国際予備審査機関が認定した差替え用紙 |  |                                      |                  |                           |            |
| b. 「 電子               | 媒体は全部   | Bで                                       |                                      |                  |                           | の種類、数を示す)。 |
| 配列表                   | 表に関する   | ・補充棚に示すように、<br>(実施細則第802号参               |                                      | 対読み取り可           | 能な形式による配列表又は              | 配列表に関連するテー |
| 4. この国際予              | 准審查報告   |  |                                      |                  |                           |            |
| V                     |   | 国際予備審査報告の                                | 基礎                                   |                  |                           |            |
|                       | 第Ⅱ欄   | 優先権 ※ ***                                | た来しの4月日で                             | これを              | ての国際予備案を報告の不利             | EFŽ.       |
|                       |   | 新規性、進歩性义は<br>発明の単一性の欠如                   | 生業上の利用・                              | が記また。つく、         | ての国際予備審査報告の不作             | 172        |
|                       | 舟IV (柳<br>第 V 棚   | 光のの単一性の入知<br>PCT35条(2)に規定                | する新規件、                               | 進歩性又は西           | 産業上の利用可能性について             | の見解、それを裏付  |
| , ,                   | PAIL A CAS  | けるための文献及び                                |                                      |                  |                           |            |
| <u> </u>              | 第VI枫  | ある種の引用文献                                 |                                      |                  |                           |            |
|                       |   | 国際出願の不備                                  |                                      |                  |                           | •          |
|                       | 第呱棡   | 国際出願に対する意                                | 見                                    |                  |                           |            |
| 1                     |   |  |                                      |                  |                           |            |

| 国際予備審査の請求書を受理した日 20.05.2005    | 国際予備審査報告を作成した日<br>26.09.2005 |
|--------------------------------|------------------------------|
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(I PEA/JP)    | 特許庁審査官(権限のある職員)<br>浅見 節子     |
| 郵便番号100-8915 東京都千代田区段が関三丁目4番3号 | 電話番号 03-3581-1101 内線 3465    |

| 第I概                      | 報告の基礎  |
|--------------------------|--|
| L. 20                    | の国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。   |
| . r                      | この報告は、 語による翻訳文を基礎とした。 それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。 PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査 PCT規則12.4にいう国際公開 PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査   |
| 2. こ<br>た <del>差</del> 替 | の報告は下記の出願啓類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出され<br>え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)  |
| Γ                        | 出願時の国際出願書類   |
| V                        | 第1.2,8-26 ページ、出願時に提出されたもの ページ、出願時に提出されたもの ページ* 20.05.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの   |
| ŗ                        | 第 <u>4-6/1</u> ページ*、 <u>29.08.2005</u> 付けで国際予備審査機関が交達したもの  ▼ 請求の範囲   |
|                          | 第項、出願時に提出されたもの第項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの第2-7,10-14,20-24,29-31項*、20.05.2005付けで国際予備審査機関が受理したもの第1,8,9,19,25,26項*、29.08.2005付けで国際予備審査機関が受理したもの  |
|                          | <ul> <li>図面</li> <li>第 1-16</li> <li>第 ページ/図、出願時に提出されたもの</li> <li>第 付けで国際予備審査機関が受理したもの</li> <li>第 ページ/図*、 付けで国際予備審査機関が受理したもの</li> <li>即列表又は関連するテーブル</li> <li>配列表に関する補充概を参照すること。</li> </ul> |
| 3.                       | 「補正により、下記の書類が削除された。  |
|                          | □ 明細書 第  |
| 4.                       | 「 この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を<br>えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。 (PCT規則 70.2(c))  |
| .                        | 「明細書 第   |
| *                        | 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)  ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・  |

| 第V  | 欄 新規性、進歩性又は産業上の<br>それを裏付ける文献及び説 | D利用可能性についての法第 12 条(P C T 35 条(2))に定める見解、<br>明                 |                   |
|-----|---------------------------------|---|-------------------|
| 1., |                                 |   |                   |
|     | 新規性(N)                          | 請求の範囲 <u>1-14, 19-26, 29-31</u><br>請求の範囲                      | <sup>有</sup><br>無 |
|     | 進歩性(IS)                         | 請求の範囲 <u>1-14, 20, 24-26, 29-31</u><br>請求の範囲 <u>19, 21-23</u> | 有<br>無            |
|     | 産業上の利用可能性(IA)                   | 請求の範囲 <u>1-14, 19-26, 29-31</u><br>請求の範囲                      | 有<br>無<br>        |

#### 文献及び説明(PCT規則 70.7)

- 9-207289 A (日東電工株式会社) 1997.08.12 1. JP
- 10-44346 A (日東電工株式会社) 1998.02.17 2. JP 2002-96434 A (富士電機株式会社) 2002.04.02
- J P 2002-282703 A (東レ株式会社) 2002. 10. 02 3.
- $\mathbf{J} \cdot \mathbf{P}$ 2002-323484 A (松下電工株式会社) 2002. 11. 08
- 5. JP 9-76395 A (東陶機器株式会社) 1997.03.15 6. JP

### 請求の範囲1-7

ガラス繊維からなる基材と、基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹 脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹 脂層上に被覆される酸化チタンからなる光触媒を含有させたFEPからなる第3の プリアンでは、1000円(アンドラル)のでは、1000円(アンドラン)のでは、1000円 記載から自明であるとも言えない。

# 請求の範囲8-14,20,24

基材と、基材上に被覆される第1のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆 される第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される酸化チタンからな る光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層からなる光触媒シートであって、第3のフ 义素樹脂層の融点を、第1のフッ素樹脂層の融点よりも低くする点が文献1-6に記 載されておらず、文献1-6の記載から自明であるとも言えない。

#### 請求の範囲19

文献1には、基材と、基材にフッ素樹脂層が被覆され、少なくともその最上層が光 触媒を含有させたフッ素樹脂層で被覆された光触媒シートが記載されている。

文献1には、紫外線を照射したときにはつ水性を有することや、光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全 体が基材から完全に剥がれることは記載されていないが、請求の範囲19に係る発明 と引用文献1記載の発明とは、使用される基材やフッ素樹脂において格別の差異があ ると認めることはできず、請求の範囲19に係る発明のように限定したことによっ て、物として格別の差異が生じたと認めることはできない。

請求の範囲21 請求の範囲19を引用する発明について、フッ素樹脂層表面の光酸化機能を数値限 定する点は、文献4の記載よりみて、当業者ならば適宜なしうる。

#### 補充欄

いずれかの棚の大きさが足りない場合

#### V 概の続き

#### 請求の範囲22

請求の範囲19を引用する発明について、フッ素樹脂層表面の光還元機能を数値限定 する点は、文献5の記載よりみて、当業者ならば適宜なしうる。

#### 請求の範囲23

請求の範囲19を引用する発明について、フッ素樹脂層表面をはっ水性にしたときに 接触角を一定値以上とする点は、文献6の記載よりみて、当業者ならば適宜なしうる。

# 請求の範囲25,26,29-31

ガラス繊維からなる基材と、基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂 層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、第3のフッ素樹脂層上に被覆される酸化チタンからなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層からなる光触媒シートが文献1-6に記載されておらず、文献1-6の記載から 自明であるとも言えない。

この場合には、膜構造物への漏水や空気漏れなどを防止するために、各膜構造物用基材同士を接合させる必要がある。従来、表面がフッ素樹脂で被覆されている基材の場合には、重ね合わせた部分よりも幅の広い同じフッ素樹脂のテープを熱溶着させることで、膜構造物用基材同士の熱接合を行っていた。しかしながら、表面がフッ素樹脂で被覆されている基材の場合には、基材同士の熱接合はできるものの、フッ素樹脂の表面が汚れ易く、その洗浄は、屋外スタジアムのような大規模膜構造建築物においては、洗浄に要するコストが高いという課題がある。

一方、光触媒をフッ素樹脂層に含有させた光触媒シートにおいては、フッ素樹脂層に酸化チタンのような光触媒となる無機物を含有させると、熱接合が困難となり、大面積化のためにシートを重ね合わせて熱接合することは困難である。従って、熱接合性及び熱接合部における防汚性に優れた光触媒シートは、未だ実現されていない。

また、上記文献6に記載の平滑なアルミニウム合金基材上のフッ素樹脂部材表面の親水化方法においては、紫外線を照射し光触媒の作用により親水化させているので、部材表面の十分な親水化に日数を要し、その間に汚れが付着したり、紫外線照射前は疎水性である表面領域(接触角が約90°)における親水化による洗浄作用では十分な防汚性を発揮し難いという課題がある。

## 発明の開示

本発明は、上記課題に鑑み、光触媒を含むフッ素樹脂を膜構造物の最表面に被 覆することにより、フッ素樹脂で被覆した基材同士の熱接合が容易にでき、かつ 、防汚性の高い新規な光触媒シート及びその製造方法を提供することを第1の目 的としている。

また、本発明は、上記課題に鑑み、基材の最表面が光触媒を含むフッ素樹脂層で被覆された光触媒シートにおいて、最表面がはっ水性を有し、この最表面に紫外線が照射されたときに高い防汚性を有する新規な光触媒シート及びその製造方法を提供することを第2の目的としている。

上記第1及び第2の目的を達成するため、本発明の光触媒シートの第1の構成は、ガラス繊維からなる基材と、基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆されるPTFE,FEP,PFAの何れか一つからなる第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン(TiO。、TiO。)からなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層と、からなる光触媒シートであって、光触媒は、第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、光触媒の第3のフッ素樹脂層中の割合は、10~60重量%であり、光触媒シートの光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、光触媒シート同士を熱接合した場合に、接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全体が基材から完全に剥がれることを特徴とする。

上記構成において、ガラス繊維からなる基材の表面形状は、好ましくは平坦、 平坦でない凹凸面、メッシュ状のいずれかである。第2のフッ素樹脂層に光触媒 を含有させてもよい。

光触媒シートの光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光酸化機能は、好ましくは、フッ素樹脂層表面にオレイン酸グリセリドを塗布して表面に $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$  の紫外線を照射したときに、オレイン酸グリセリドの分解速度が $0.1\,\mathrm{mg/c}$  ・日以上である。

光触媒シートの光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光還元機能は、好ましくは、0.1N(規定)の硝酸銀水溶液中に光触媒シートを浸漬させ、その光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面に $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$  の紫外線で $1\,\mathrm{分照射}$ したときの色差変化が $\Delta\,\mathrm{E^*} \ge 1\,$ である。

光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の接触角は、好ましくは、おおよそ $9.0^\circ$ 以上である。また、光触媒を含有するフッ素樹脂層の厚さは、好ましくは、 $1\,\mu$ m以上である。

上記構成によれば、ガラス繊維からなる基材に形成した光触媒の含有した最上層のフッ素樹脂層のFEPが基材側の第1のフッ素樹脂層であるPTFEよりも融点が低いので、光触媒シート同士の熱接合を容易に行うことができると共に、光触媒シートの最上層に含有される光触媒を含有したフッ素樹脂層表面が、紫外

線を照射したときにはっ水性を有し、光触媒シートの第3のフッ素樹脂の表面に 露出した光触媒に太陽光に含まれる紫外線が照射されたときの酸化還元反応によ り、高い防汚性が付与される。 上記第1の目的を達成するため、本発明の光触媒シートの第2の構成は、基材と、基材上に被覆される第1のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン(TiO2、TiO3)からなる光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層と、からなる光触媒シートであって、第3のフッ素樹脂層の融点を、第1のフッ素樹脂層の融点よりも低くし、光触媒は第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、光触媒の第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、第3のフッ素樹脂層により熱接合でき、光触媒シート同士を熱接合した場合に、接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全体が基材から完全に剥がれることを特徴とする。

上記第2の目的を達成するため、本発明の光触媒シートの第3の構成は、基材と、基材上に被覆される第1のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン(TiO₂、TiO₃)からなる光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層の融点を、第1のフッ素樹脂層の融点よりも低くし、光触媒は、第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、光触媒の第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、光触媒シートの光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有しており、光触媒シートの第3のフッ素樹脂層により熱接合でき、光触媒シート同士を熱接合した場合に、接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全体が基材から完全に剥がれることを特徴とする。

上記構成において、好ましくは、基材はガラス繊維からなり、その表面形状は平坦、平坦でない凹凸面、メッシュ状のいずれかであり、第1のフッ素樹脂層はPTFEからなり、第2のフッ素樹脂層はPTFE、FEP、PFAの何れか一つの樹脂層であり、第3のフッ素樹脂層はFEPからなる。

また、第2のフッ素樹脂層の融点は、好ましくは、第3のフッ素樹脂層の融点と同じかまたは高い。この場合には、第2のフッ素樹脂層と第3のフッ素樹脂層とが同じフッ素樹脂でもよい。

また、第1のフッ素樹脂層の融点は、好ましくは、第2のフッ素樹脂層の融点

と同じかまたは高い。この場合には、第1のフッ素樹脂層と前記第2のフッ素樹脂層とが同じフッ素樹脂でもよい。また、第2のフッ素樹脂層に光触媒を含有させてもよい。

上記第2の目的を達成するため、本発明の光触媒シートの第4の構成は、基材と、基材にフッ素樹脂層が被覆され、少なくともその最上層が光触媒を含有させたフッ素樹脂層で被覆された光触媒シートであって、光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、光触媒シート同士を熱接合した場合に、接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全体が基材から完全に剥がれることを特徴とする。

上記各構成によれば、光触媒シート同士の熱接合特性を良好とする第1~第3のフッ素樹脂層の組合わせを容易に得ることができる。とくに、基材をガラス繊維とし、第1のフッ素樹脂層がPTFEからなり、第2のフッ素樹脂層がPTFE,FEP,PFAの何れか一つの樹脂層であり、第3のフッ素樹脂層がFEPからなる構成の場合には、光触媒を含有した最上層のフッ素樹脂層であるFEPが基材側の第1のフッ素樹脂層であるPTFEよりも融点が低いので、光触媒シート同士の熱接合を容易に行うことができる。また、上記第3のフッ素樹脂の表面に露出した光触媒に太陽光に含まれる紫外線が照射されたときの酸化還元反応により、高い防汚性が付与される。さらに、光触媒シートの最上層に含有される光触媒を含有したフッ素樹脂層表面に紫外線を照射したときにはっ水性をもたせることができる。

光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光酸化機能は、好ましくは、前記フッ素 樹脂層表面にオレイン酸グリセリドを塗布して該表面に $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$  の紫外線 を照射したときに、該オレイン酸グリセリドの分解速度が $0.1\,\mathrm{mg/c\,m^2}$ ・ 日以上である。

光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光還元機能は、0.1N(規定)の硝酸銀水溶液中に前記光触媒シートを浸漬させ、その光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面に $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$ の紫外線で $1\,\mathrm{分照射}$ したときの色差変化が $\Delta\,E^* \ge 1$ であることが好ましい。

また、光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の接触角は、好ましくは、おおよそ 90°以上である。

上記構成によれば、光触媒に光触媒の禁制帯幅以上のエネルギーを有する太陽や蛍光灯などに含まれる紫外線が照射されると、光触媒の酸化還元反応により、光触媒シートの表面に付着した有機物などの分解が行われることで、高い防汚性が付与される。また、本発明の光触媒シートの最上層のフッ素樹脂表面の水に対する接触角は、おおよそ90°以上のはっ水性とすることができる。

上記構成において、光触媒を含有するフッ素樹脂層の厚さは、 $1 \mu m$ 以上である。この場合、基材が繊維からなりその表面が適度な表面粗さを有するので、平滑面に比較して、単位面積当たりの光触媒の表面積を大きくできることから、高い防汚性を得ることができる。したがって、光触媒を含有させたフッ素樹脂層に汚れが付着しても、表面粗さによりその周囲の三次元方向にある光触媒の酸化還元作用により高い防汚性を得ることができる。また、光触媒シート同士の熱接合特性を良好にできる。

本発明の光触媒シートの製造方法は、ガラス繊維からなる基材と、基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆されるPTFE、FEP、PFAの何れか一つからなる第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン(TiO2、TiO3)からなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層と、からなり、光触媒は、第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、光触媒の第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、光触媒シートの光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、光触媒シート同士を熱接合した場合に、接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全体が基材から完全に剥がれる光触媒シートの製造方法であって、基材

上に第1のフッ素樹脂層を被覆する工程と、第1のフッ素樹脂層上に第2のフッ素樹脂層を被覆する工程と、第2のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する工程と、からなることを特徴とする。

本発明の光触媒シートの別の製造方法は、ガラス繊維からなる基材と、基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂層と、第1のフッ素樹脂層上に被覆されるPTFE、FEP、PFAの何れか一つからなる第2のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン(TiOz、TiOz)からなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層と、からなり、光触媒は、第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、光触媒の第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、光触媒シートの光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、光触媒シート同士を熱接合した場合に、接合部を20mm/分の速度で剥離したときフッ素樹脂層全体が基材から完全に剥がれる光触媒シートの製造方法であって、基材上に第1のフッ素樹脂層を被覆する工程と、第1のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第2のフッ素樹脂層を被覆する工程と、第2のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する工程と、第2のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する工程と、第2のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する工程と、からなることを特徴とする。

上記の製造方法によれば、基材の最表面が光触媒を含有した第3のフッ素樹脂層で被覆されることで、熱接合が容易にでき、光触媒は第3のフッ素樹脂層上に露出してその最表面が紫外線を照射したときにはっ水性を有しているので、防汚性が付与された光触媒シートを低コストで製造することができる。

また、第2のフッ素樹脂層に光触媒が含有されている場合には、第2及び第3のフッ素樹脂層の両方に光触媒が含有されているので、熱接合特性と防汚性が優れた光触媒シートを製造することができる。

上記構成において、第1のフッ素樹脂層と、第2のフッ素樹脂層または光触媒を含有させた第2のフッ素樹脂層と、光触媒とを含有させた第3のフッ素樹脂層と、を形成する被覆工程は、好ましくは連続して行われる。この構成によれば、基材上に、第1~第3のフッ素樹脂層を連続的に被覆して、最上層を光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層とした光触媒シートを効率よく製造し得る。

上記構成において、予め第1のフッ素樹脂層及び第2のフッ素樹脂層を被覆した基材に、光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する工程を行ってもよい。この構成によれば、予め第1のフッ素樹脂層及び第2のフッ素樹脂層を被覆した基材を製造した後で、何時でも、光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆させることで、光触媒シートを製造することができる。

光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層は、光触媒となる酸化チタン微粒子を含有させたフッ素樹脂用分散剤を第2のフッ素樹脂層上に塗布する工程と、乾燥する工程と、第3のフッ素樹脂層に用いるフッ素樹脂の融点よりも高い温度で焼結すると共に光触媒を第3のフッ素樹脂層の表面に露出させる工程と、を含む工程により被覆されることを特徴とする。この構成によれば、光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を基材上の第1及び第2のフッ素樹脂層に焼結でき、熱接合特性及び防汚性が良好な光触媒シートを製造することができる。

### 図面の簡単な説明

図1は本発明による光触媒シート構造の一例を模式的に示す断面図である。

図2は本発明による光触媒シート構造の他の例を模式的に示す断面図である。

図3は本発明による光触媒シート構造のさらに他の例を模式的に示す断面図である。

図4は本発明の光触媒を含む第3のフッ素樹脂層を被覆した基材の表面側の構

# 請 求 の 範 囲

1. (補正後) ガラス繊維からなる基材と、

該基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂層と、

該第1のフッ素樹脂層上に被覆されるPTFE, FEP, PFAの何れか一つからなる第2のフッ素樹脂層と、

該第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン( $TiO_2$ 、 $TiO_3$ )からなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層と、からなる光触媒シートであって、

上記光触媒は、上記第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、

上記光触媒の上記第3のフッ素樹脂層中の割合は、10~60重量%であり、

上記光触媒シートの上記光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、上記光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したとき上記フッ素樹脂層全体が上記基材から完全に剥がれることを特徴とする光触媒シート。

- 2. 前記ガラス繊維からなる基材の表面形状が平坦、平坦でない凹凸面、メッシュ状のいずれかであることを特徴とする、請求項1に記載の光触媒シート。
- 3. 前記第2のフッ素樹脂層に光触媒を含有させたことを特徴とする、 請求項1に記載の光触媒シート。
- 4. 前記光触媒シートの前記光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光酸化機能が、前記フッ素樹脂層表面にオレイン酸グリセリドを塗布して該表面に  $1 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を照射したときに、該オレイン酸グリセリドの分解速度が  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  ・日以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の光触媒シート。
- 5. 前記光触媒シートの前記光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光還元機能が、0.1N(規定)の硝酸銀水溶液中に前記光触媒シートを浸漬させ、その光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面に $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$  の紫外線で $1\,\mathrm{分照射}$  したときの色差変化が $\Delta\,\mathrm{E}^*\,\geqq\,1$  であることを特徴とする、請求項1に記載の光

触媒シート。

- 6. 前記光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の接触角が、おおよそ90 。以上であることを特徴とする、請求項1に記載の光触媒シート。
- 7. 前記光触媒を含有するフッ素樹脂層の厚さが、1μm以上であることを特徴とする、請求項1に記載の光触媒シート。
  - 8. (補正後)基材と、

該基材上に被覆される第1のフッ素樹脂層と、

該第1のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、

該第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン( $TiO_2$ 、 $TiO_3$ )からなる光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層と、からなる光触媒シートであって、

上記第3のフッ素樹脂層の融点を、上記第1のフッ素樹脂層の融点よりも低くし、

上記光触媒は上記第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、

上記光触媒の上記第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、

上記第3のフッ素樹脂層により熱接合でき、上記光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したとき上記フッ素樹脂層全体が上記基材から完全に剥がれることを特徴とする光触媒シート。

9. (補正後)基材と、

該基材上に被覆される第1のフッ素樹脂層と、

該第1のフッ素樹脂層上に被覆される第2のフッ素樹脂層と、

該第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン( $TiO_2$ 、 $TiO_3$ )からなる光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層と、からなる光触媒シートであって、

上記第3のフッ素樹脂層の融点を、上記第1のフッ素樹脂層の融点よりも低くし、

上記光触媒は、上記第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、

上記光触媒の上記第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、

上記光触媒シートの上記光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照

射したときにはっ水性を有しており、上記光触媒シートの上記第3のフッ素樹脂層により熱接合でき、上記光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したとき上記フッ素樹脂層全体が上記基材から完全に剥がれることを特徴とする光触媒シート。

- 10. 前記基材はガラス繊維からなり、その表面形状が平坦、平坦でない凹凸面、メッシュ状のいずれかであり、前記第1のフッ素樹脂層がPTFEからなり、前記第2のフッ素樹脂層がPTFE,FEP,PFAの何れか一つの樹脂層であり、前記第3のフッ素樹脂層がFEPからなることを特徴とする、請求項8または9に記載の光触媒シート。
- 11. 前記第2のフッ素樹脂層の融点が、前記第3のフッ素樹脂層の融点を同じか、または、高いことを特徴とする、請求項8または9に記載の光触媒シート。
- 12. 前記第2のフッ素樹脂層と前記第3のフッ素樹脂層とが同じフッ素樹脂からなることを特徴とする、請求項11に記載の光触媒シート。
- 13. 前記第1のフッ素樹脂層の融点が、前記第2のフッ素樹脂層の融点を同じか、または、高いことを特徴とする、請求項8または9に記載の光触媒シート。
- 14. 前記第1のフッ素樹脂層と前記第2のフッ素樹脂層とが同じフッ 素樹脂からなることを特徴とする、請求項13に記載の光触媒シート。
  - 1 5.

# 日本国特許庁 29.8.2005

18.

- 19. (補正後) 基材と、該基材にフッ素樹脂層が被覆され、少なくともその最上層が光触媒を含有させたフッ素樹脂層で被覆された光触媒シートであって、上記光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、上記光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したとき上記フッ素樹脂層全体が上記基材から完全に剥がれることを特徴とする、光触媒シート。
- 20. 前記第2のフッ素樹脂層に光触媒を含有させたことを特徴とする、請求項8または9に記載の光触媒シート。
- 21. 前記光触媒シートの前記光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光酸化機能が、前記フッ素樹脂層表面にオレイン酸グリセリドを塗布して該表面に  $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$  の紫外線を照射したときに、該オレイン酸グリセリドの分解速度 が  $0.1\,\mathrm{mg/c\,m^2}$  ・日以上であることを特徴とする、請求項 8 , 9 , 1 9 の何れかに記載の光触媒シート。
- 2. 前記光触媒シートの前記光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の光 還元機能が、0.1N (規定)の硝酸銀水溶液中に前記光触媒シートを浸漬させ、その光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面に $1\,\mathrm{mW/c\,m^2}$  の紫外線で $1\,\mathrm{分照}$  射したときの色差変化が $\Delta\,\mathrm{E^*} \ge 1$  であることを特徴とする、請求項8, 9, 1 9 の何れかに記載の光触媒シート。
- 23. 前記光触媒を含有するフッ素樹脂層表面の接触角が、おおよそ90°以上であることを特徴とする、請求項8,9,19の何れかに記載の光触媒シート。
- 24. 前記光触媒を含有するフッ素樹脂層の厚さが、 $1 \mu m$ 以上であることを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の光触媒シート。
  - 25. (補正後) ガラス繊維からなる基材と、

該基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂層と、

該第1のフッ素樹脂層上に被覆されるPTFE, FEP, PFAの何れか一つからなる第2のフッ素樹脂層と、

該第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン( $TiO_2$ 、Ti

 $O_3$  )からなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層と、からなり、

上記光触媒は、上記第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、上記光触媒の上記第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、上記光触媒シートの上記光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、上記光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したとき上記フッ素樹脂層全体が上記基材から完全に剥がれる光触媒シートの製造方法であって、

基材上に第1のフッ素樹脂層を被覆する工程と、

該第1のフッ素樹脂層上に第2のフッ素樹脂層を被覆する工程と、

該第2のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する 工程と、からなることを特徴とする、光触媒シートの製造方法。 26. (補正後) ガラス繊維からなる基材と、

該基材上に被覆されるPTFEからなる第1のフッ素樹脂層と、

該第1のフッ素樹脂層上に被覆される、光触媒を含有させたPTFE, FEP 、PFAの何れか一つからなる第2のフッ素樹脂層と、

該第2のフッ素樹脂層上に被覆される少なくとも酸化チタン( $TiO_2$ 、 $TiO_3$ )からなる光触媒を含有させたFEPからなる第3のフッ素樹脂層と、からなり、

上記光触媒は、上記第3のフッ素樹脂層上に露出している部分を有し、上記光触媒の上記第3のフッ素樹脂層中の割合は10~60重量%であり、上記光触媒シートの上記光触媒を含有させたフッ素樹脂層表面が、紫外線を照射したときにはっ水性を有し、上記光触媒シート同士を熱接合した場合に、該接合部を20mm/分の速度で剥離したとき上記フッ素樹脂層全体が上記基材から完全に剥がれる光触媒シートの製造方法であって、

基材上に第1のフッ素樹脂層を被覆する工程と、

・該第1のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第2のフッ素樹脂層を被覆する 工程と、

該第2のフッ素樹脂層上に光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する 工程と、からなることを特徴とする、光触媒シートの製造方法。

- 27.
- 29. 前記第1のフッ素樹脂層と、前記第2のフッ素樹脂層または前記 光触媒を含有させた第2のフッ素樹脂層と、前記光触媒を含有させた第3のフッ 素樹脂層と、を形成する被覆工程が、連続して行われることを特徴とする、請求 項25または26に記載の光触媒シートの製造方法。
- 30. 予め前記第1のフッ素樹脂層及び前記第2のフッ素樹脂層を被覆した前記基材に、光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層を被覆する工程を行うことを特徴とする、請求項25または26に記載の光触媒シートの製造方法。
- 31. 前記光触媒を含有させた第3のフッ素樹脂層が、光触媒となる酸化チタン微粒子を含有させたフッ素樹脂用分散剤を前記第2のフッ素樹脂層上に

塗布する工程と、乾燥する工程と、前記第3のフッ素樹脂層に用いるフッ素樹脂の融点よりも高い温度で焼結すると共に前記光触媒を前記第3のフッ素樹脂層の表面に露出させる工程と、を含む工程により被覆されることを特徴とする、請求項25,29,30の何れかに記載の光触媒シートの製造方法。